Elektrochemische Oxydation einiger Benzol- und Phenolhomologen

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Max Rinderspacher
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Elektrochemische Oxydation einiger Benzol- und Phenolhomologen

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Max Rinderspacher

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 25. Mai 1926.

Prof. Dr. *H. Rupe*
Dekan.

Herrn *Max Rinderspacher* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 25. Mai 1926 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 25. Mai 1926 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für anorg. Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

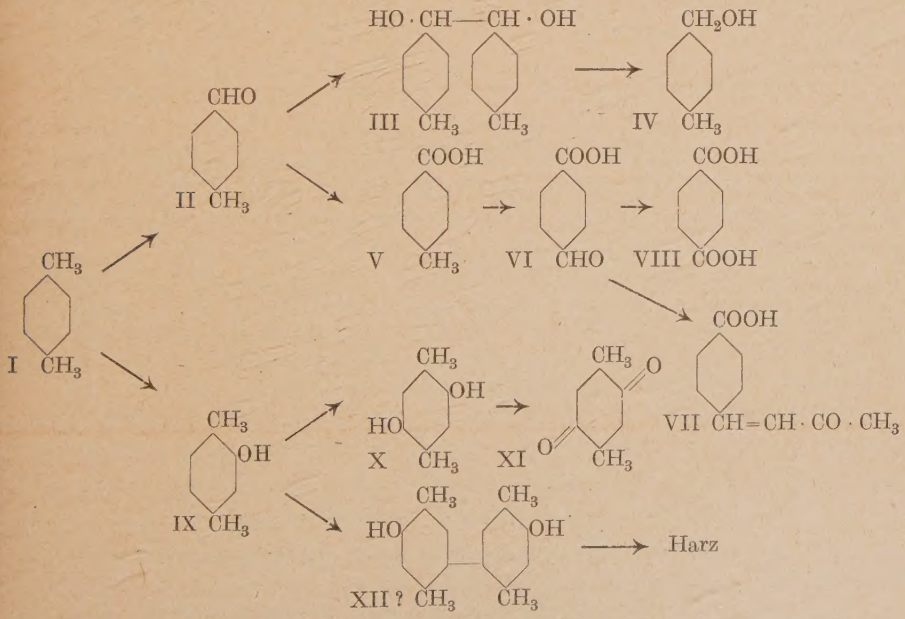
Die Zusammenstellung der Resultate gibt eine Inhaltsangabe des Manuskripts.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen IX, Fasciculus Sextus, Volumen X, Fasciculus Primus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen III [1]). p-Xylol.

H. D. Law und *F. M. Perkin*[2]) erhielten aus p-Xylol an Platinanoden bei Gegenwart von Aceton und verdünnter Schwefelsäure p-Toluylaldehyd mit 25—35% Ausbeute. Während sich diese Forscher ausschliesslich um das Schicksal der Seitenkette bekümmerten, wiesen *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*[3]) nach, dass auch der Benzolkern in Mitleidenschaft gezogen wird, indem eine Suspension von p-Xylol in wässriger Schwefelsäure (ohne Diaphragma) an Bleidioxydanoden neben dem Aldehyd p-Xylohydrochinon ergab; ausserdem wurde ein indifferentes Produkt vom Smp. 160—161° erhalten, das — vorbehältlich einer neuen Untersuchung — als Tetramethyl-diphenylen-dioxyd angesehen wurde. *Fr. Fichter* und *G. Grisard*[4]) prüften im Zusammenhang mit der recht glatt verlaufenden Oxydation des p-Tolunitrils zur p-Cyan-benzoesäure auch den Einfluss der p-ständigen Methylgruppe auf die Oxydation der Seitenkette am p-Xylol, und isolierten als neues Produkt in 60° warmer verdünnter Schwefelsäure an Bleidioxydanoden p-Toluylsäure in einer Stoffausbeute von 6,45%, neben 25,94% p-Toluylaldehyd. Wir haben diese verschiedenen Untersuchungen revidiert, ergänzt und zu einem vorläufigen Abschluss gebracht, so dass sich nun folgendes Oxydationsschema aufstellen lässt:



[1]) I. Mitt. Helv. **8**, 74 (1925); II. Mitt. Helv. **8**, 285 (1925).
[2]) Soc. **91**, 258 (1907); vgl. auch Faraday **1**, 31 (1904).
[3]) B. **47**, 2009 (1914).
[4]) Helv. **4**, 935 (1921).

1. p-Hydro-toluoin (III).

Wir beginnen mit dem indifferenten Stoff vom Smp. 161°, denn die seinerzeit veröffentlichte Auffassung ist falsch und bedarf der Richtigstellung. Der Körper entsteht nur bei Elektrolysen ohne Diaphragma und auch dann nur in geringer Ausbeute, und erwies sich bei genauerem Zusehen als ein Reduktionsprodukt, nämlich das p-Hydrotoluoin vom Smp. 161—162°, das *H. D. Law*[1]) durch elektrolytische Reduktion von p-Toluylaldehyd neben dem isomeren Iso-p-hydrotoluoin vom Smp. 126—127° erhalten hat. Bei unserer Versuchsanordnung entsteht dieses Pinakon nur nebenher, das leichter lösliche Isomere und das letzte Reduktionsprodukt p-Toluylalkohol (IV) konnten nicht gefasst werden.

Die früheren Analysen mit ihren etwas zu hohen Kohlenstoffwerten sind zu ersetzen durch folgende:

0,1961 gr Subst. gaben 0,5696 gr CO_2 und 0,1292 gr H_2O
0,1393 gr Subst. gaben 0,4042 gr CO_2 und 0,0915 gr H_2O
$C_{16}H_{18}O_2$[2]) Ber. C 79,29 H 7,49 %
Gef. „ 79,22; 79,14 „ 7,32; 7,35%

Ein zur Kontrolle angestellter Reduktionsversuch mit 15 gr p-Toluylaldehyd, in 100 cm^3 2-n. Schwefelsäure suspendiert, ergab an einer Bleikathode mit 0,05 Amp./cm^2 Stromdichte etwa 70% p-Hydrotoluoin, Smp. 162°, 10% Iso-p-hydro-toluoin, Smp. 127°, und neben unverändertem Aldehyd auch etwas p-Toluylalkohol, Smp. 59°.

Um keine weiteren Störungen durch derartige Reduktionsprodukte zu erleiden, haben wir in der Folge stets mit Diaphragma gearbeitet.

2. Oxydation des p-Xylols in wässrig-schwefelsaurer Emulsion.

Ausser p-Toluylaldehyd (II) und p-Toluylsäure (V) fanden wir noch Terephtalsäure (VIII) als Produkt des Angriffs der Seitenkette, sowie p-Xylenol (IX), p-Xylohydrochinon (X), p-Xylochinon (XI) und ein nicht in reinem Zustand gewonnenes Di-p-xylenol (XII) als Produkt des Angriffs im Kern.

Eine innige Emulsion von 53 gr (= 0,5 Mol.) p-Xylol in 400 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure wurde im innen voroxydierten Bleitopf[3]) mit Rückflusskühler mit 0,02 Amp./cm^2 anodischer Stromdichte oxydiert, während ein elektrisch geheiztes Wasserbad eine Temperatur von 70° aufrecht erhielt. Die Bleikathode steckt in einer kleinen Tonzelle mit stärkerer Schwefelsäure und rotiert mit dieser zusammen.

Der braun gefärbte Elektrolyt wird vom unveränderten p-Xylol getrennt und von Terephtalsäure und etwas Bleisulfat abfiltriert. Die Terephtalsäure wird durch Sublimation im Vakuum gereinigt und als Dimethylester vom Smp. 140° charakterisiert.

[1]) Soc. **91**, 750 (1907); vgl. auch die Synthese von *H. Wren* und *G. J. Still*, Soc. **103**, 1773 (1913).

[2]) Die 1914 ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichtes ergab 242,2, in bester Übereinstimmung mit der Formel $C_{16}H_{18}O_2 = 242,14$.

[3]) *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*, Helv. **8**, 75 (1925).

Das Filtrat wird mit Schwefeldioxyd übersättigt, um das p-Xylochinon zu reduzieren, und mit Wasserdampf destilliert, wobei p-Xylol und p-Toluylaldehyd rasch, p-Toluylsäure und p-Xylenol langsam übergehen, während unter der wässrigen Lösung eine harzartige, amorphe Masse zurückbleibt. Diese Masse ist in Alkali löslich und vermutlich ein Di-p-xylenol oder ein Gemisch isomerer Di-xylenole mit höher molekularen Produkten, aber es ist uns weder gelungen, diese Masse durch Destillation im Vakuum, wobei jedesmal ein Teil verkohlt, zu reinigen, noch konnten wir auf rein chemischem Wege durch Oxydation von p-Xylenol mit Ferri-ammonsulfat ein krystallisiertes Di-p-xylenol herstellen. Die noch ungenügend aufgeklärte Di-xylenolbildung beansprucht den Hauptteil des p-Xylols.

Bei den Versuchen ohne Diaphragma findet man das p-Hydrotoluoin beim Auflösen des Di-xylenolharzes in Natronlauge.

Das Destillat wird mit Äther extrahiert, und der ätherischen Lösung zuerst mit Bisulfit der Aldehyd und dann mit Natronlauge die sauren Bestandteile entzogen. Die alkalische Lösung gibt beim Sättigen mit Kohlendioxyd einen geringen öligen Niederschlag von p-Xylenol, der mit Brom das von *O. Jacobsen*[1]) beschriebene *Tribrom-p-xylenol*, gelbliche Nadeln vom Smp. 175°, ergab.

Die vom p-Xylenol befreite Bicarbonatlösung liess beim Ansäuern mit Salzsäure p-Toluylsäure vom Smp. 177° ausfallen.

Nach Entfernung aller flüchtigen Stoffe und nach dem Abfiltrieren des Di-xylenolharzes hinterbleibt eine wässrige Lösung, welche p-Xylohydrochinon enthält; es wird mit Äther herausgeholt, aus Toluol umkrystallisiert, schmilzt bei 212° und gibt mit Ferrichlorid behandelt p-Xylochinon vom Smp. 126°.

Ausbeutetabelle.

Strommenge Amp.-Stunden	p-Xylol verbr.	p-Toluylaldehyd		p-Toluylsäure		Terephtalsäure		p-Xylenol		Di-xylenol		p-Xylochinon	
	gr	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%
13	5	1,5	26,5	0,3	4,7	Spur		Spur		2,5	44,1	0,6	9,4
27	11	3,1	24,8	0,7	4,9	0,1	0,6	0,1	0,8	5,5	44,3	1,0	7,1
40	17	3,4	17,6	1,0	4,5	0,2	0,7	0,1	0,5	6,0	31,2	1,0	4,6
60	25	3,0	10,6	1,0	3,1	0,4	1,0	—	—	10,0	35,3	1,2	3,7

3. Oxydation von Aceton in schwefelsaurer Lösung.

Wie längst bekannt, mildert der Zusatz von Aceton die Oxydationswirkung des anodischen Sauerstoffs auf organische Körper. Dies geschieht einerseits deshalb, weil das Oxydationsgut durch das Aceton löslicher geworden und seine Konzentration vergrössert ist. Andrerseits aber kann das Aceton chemisch eingreifen, sich mit den Produkten

[1]) B. **10**, 17 (1878).

der Oxydation kondensieren und sie so vor weiterer Zerstörung schützen, wovon wir ein typisches Beispiel beschreiben werden. Drittens aber ist ein Umstand massgebend, der bisher zu wenig beachtet wurde: Aceton wird nämlich selbst oxydiert, und depolarisiert dadurch die Anode wirksam. Diese Tatsache wird durch folgenden Versuch belegt:

Ein Gemisch von 50 cm³ Aceton und 50 cm³ 2-n. Schwefelsäure gab an einer Bleidioxydanode mit 0,01 Amp./cm² bei 20° in 11,6 Amp.-Stdn. 1,667 gr Essigsäure, die mit Wasserdampf glatt überging und sich qualitativ sicher identifizieren liess. Auf Grund der Gleichung

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 4O = C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O$$

berechnet sich die Stromausbeute zu 52%.

4. Oxydation des p-Xylols in Aceton-Schwefelsäure.

26,5 gr p-Xylol (= 0,25 Mol.), 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure und 125 cm³ Aceton wurden, in Anlehnung an die Angaben von *H. D. Law* und *F. M. Perkin*, an der Platindrahtnetzanode mit 0,02 Amp./cm² Stromdichte bei ca. 18°, unter Anwendung von 26,8 Amp.-Stdn. (= 4 Farad/Mol.) unter lebhaftem Rühren oxydiert, wobei ein Tondiaphragma die Bleikathode umschloss und mit ihr rotierte.

Nach beendeter Elektrolyse wird das Flüssigkeitsgemenge mit Wasserdampf destilliert, wobei Aceton, p-Toluylaldehyd und unverändertes p-Xylol übergehen.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Stoffe werden teilweise als spröde Harzmassen abfiltriert, teilweise mit Äther extrahiert, und zusammen im Vakuum sublimiert. Dabei setzen sich gelblich-weisse Nädelchen vom Smp. 143—145° an, es ist dies die ω-Acetyl-styrol-p-carbonsäure[1]) (VII).

4,770 mgr Subst. gaben 12,18 mgr CO_2 und 2,279 mgr H_2O
0,1482 gr Subst. gaben 0,3787 gr CO_2 und 0,0675 gr H_2O

$C_{11}H_{10}O_3$	Ber. C 69,44	H 5,30%
	Gef. „ 69,64; 69,71	„ 5,37; 5,10%

Die ω-Acetyl-styrol-p-carbonsäure ist in Wasser und Äther schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aceton und Eisessig. Sie rötet blaues Lackmuspapier, entfärbt Permanganat in soda-alkalischer Lösung sofort, und löst sich in Alkali mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

Die Natur dieses Kondensationsproduktes wurde eindeutig bewiesen durch eine Synthese aus 1 gr Terephtal-aldehydsäure[2]) (VI), 0,85 gr Aceton, 75 cm³ Wasser und 3 cm³ 10-proz. Natronlauge; der nach 24-stündigem Stehen beim Ansäuern erhaltene gelbe Niederschlag wird durch Extraktion mit Chloroform von unveränderter Aldehydsäure befreit und durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Das Produkt schmolz bei 144° und erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem elektrochemisch erhaltenen.

[1]) Nomenklatur in Anlehnung an *H. Simonis* B. **45**, 1586 (1912), der die sehr ähnliche isomere m-Verbindung untersucht hat.

[2]) Vgl. ausser *Simonis*, loc. cit., auch *W. Löw*, A. **231**, 362 (1885); *R. Wegscheider* und *H. Suida*, M. **33**, 999 (1912).

Das Bariumsalz der ω-Acetyl-styrol-p-carbonsäure bildet leicht lösliche, gelblich gefärbte Blättchen, die bei 100° kein Krystallwasser verloren.

0,1210 gr Substanz gaben 0,0543 gr $BaSO_4$

$(C_{11}H_9O_3)_2Ba$ Ber. Ba 26,65%

Gef. „ 26,41%

Die ω-Acetyl-styrol-p-carbonsäure entsteht im Verlauf der Elektrolyse dadurch, dass die als normale Oxydationsstufe zwischen Toluylsäure (V) und Terephtalsäure (VIII) sich einreihende Terephtal-aldehydsäure (VI) mit Aceton zusammentritt, wodurch sie der weiteren Oxydation entgeht.

Die Ausbeuten eines derartigen Elektro-oxydationsversuchs sind: p-Xylol angewandt 26,5 gr, verbraucht 22 gr; p-Toluylaldehyd 7,5 gr (30,1%); ω-Acetyl-styrol-p-carbonsäure 0,1 gr; Terephtalsäure Spuren; Di-xylenolharz (vermutlich auch Kondensationsprodukte mit Aceton enthaltend) 8 gr.

5. Oxydation von p-Xylenol.

p-Xylenol, dargestellt aus p-Xylol über die Sulfosäure nach *O. Jacobsen*[1]), gibt in 2-n. Schwefelsäure emulgiert an Bleidioxydanoden bis zu 88% Di-xylenolgemisch neben 8,9% p-Xylochinon. Aus dem so gewonnenen Di-xylenolharz liess sich ebensowenig ein reiner krystallisierter Stoff isolieren wie aus den mit p-Xylol erhaltenen Produkten.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

[1]) B. **10**, 1009 (1877); **11**, 17 (1878).

Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen IV [1]). o-Xylol.

1. Oxydation des o-Xylols in wässrig-schwefelsaurer Emulsion.

o-Xylol ist zum erstenmal von *H. D. Law* und *F. M. Perkin*[2]) der Oxydation in Aceton-Schwefelsäure an Platinanoden unterworfen worden, und lieferte durch Angriff der Seitenkette o-Toluylaldehyd mit 30—35 % Ausbeute.

Wenn man den Kohlenwasserstoff einfach in verdünnter Schwefelsäure emulgiert und bei Zimmertemperatur an Bleidioxydanoden elektro-oxydiert, so wird er infolge seiner Schwerlöslichkeit nur wenig angegriffen; besser gelingt der Versuch in der Wärme, doch sind auch dann die Stromausbeuten gering, indem viel Sauerstoff unausgenützt entweicht; aber die Produkte erweisen sich als viel mannigfaltiger, als die ältern Angaben vermuten lassen.

Da wir beobachteten, dass unter den Kernoxydationsprodukten auch Abkömmlinge des m-Xylols vorkommen, haben wir das käufliche o-Xylol stets durch Überführung in die Sulfosäure[3]) und Umkrystallisieren ihres Natriumsalzes gereinigt, worauf durch Erhitzen mit konz. Salzsäure der Kohlenwasserstoff regeneriert wurde.

Der Elektrolyt bestand aus 53 gr o-Xylol (0,5 Mol) in 300 cm³ 2-n. Schwefelsäure und wurde im verschliessbaren, mit Rückflusskühler versehenen voroxydierten Bleigefäss mit 0,008 Amp./cm² anodischer Stromdichte oxydiert, während die Bleikathode mit ihrer kleinen Tonzelle voll 5-n. Schwefelsäure zusammen als Rührer wirkte und das Ganze durch ein Wasserbad mit elektrischer Heizung auf 90° erhalten wurde.

Die aus dem Elektrolyten mit Äther extrahierte Mischung von Stoffen wird nach Entfernung des Äthers mit wenig Wasser versetzt, mit Schwefeldioxyd gesättigt und im Druckfläschchen im Wasserbad erhitzt. Hierauf wird mit Wasserdampf destilliert, und aus dem Destillat nach Extraktion mit Äther durch konz. Natriumbisulfitlösung der o-Toluylaldehyd (Formel II) herausgeholt, der durch seinen Sdp. von 200° und durch den Smp. 19° seines Oxims[4]) charakterisiert wurde.

Die vom Aldehyd befreite ätherische Lösung enthält das unangegriffene o-Xylol; sie wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um ihr saure Stoffe zu entziehen. Aus der gewonnenen alkalischen Lösung fällt Kohlendioxyd Tröpfchen von o-Xylenol = 1,2-Dimethyl-4-phenol (IV), dessen Tribromderivat, etwas gelbliche Nädelchen

[1]) I, Helv. **8**, 74 (1925); II, **8**, 285 (1925); III, **9**, 1097 (1926).
[2]) Ch. N. **92**, 66 (1905); Soc. **91**, 258 (1907).
[3]) *O. Jacobsen*, B. **10**, 1009 (1877); *Jw. Lewinstein*, B. **17**, 444 (1884).
[4]) *Dollfuss*, B. **25**, 1921 (1892).

aus Alkohol, in Übereinstimmung mit den Angaben von *Jacobsen*[1]) und von *Auwers* und *Rupp*[2]) bei 169° schmolz. Nach Entfernung des o-Xylenols mit Äther wurde die Bicarbonatlösung mit Salzsäure angesäuert und so o-Toluylsäure (III) vom Smp. 104°[3]) gewonnen.

Nach dem Destillieren mit Wasserdampf bleibt im Kolben eine wässrige Lösung mit einer spröden, harzartigen Masse, die auf dem Filter gesammelt, in Äther gelöst und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert wird. Unter 12 mm geht von 180–240° eine bräunliche, zähe, wie Kolophonium erstarrende Masse über, die sich in Natronlauge restlos auflöst; wir betrachten sie deshalb als Di-o-xylenol (IX), das aber mit Isomeren oder mit höhermolekularen ähnlichen Körpern vermischt und mit deren während der Destillation entstandenen Zersetzungsprodukten verunreinigt ist, wir konnten es bis jetzt nicht krystallisiert gewinnen.

Das Filtrat von Di-o-xylenol enthält zwei Hydrochinone; sie werden durch Zusatz von Ferrichlorid und verdünnter Schwefelsäure in die Chinone verwandelt und mit Wasserdampf übergetrieben. Eine direkte Trennung der Chinone ist uns nicht geglückt; aber nach der Behandlung mit Brom liessen sich, wenigstens bei Versuchen mit langer Elektrolysendauer, durch Umkrystallisieren aus Alkohol, zwei bromierte Chinone trennen.

Das schwerer lösliche, reichlicher vorhandene bildet goldgelbe Blättchen vom Smp. 234° und ist identisch mit Tribrom-toluchinon[4]) (VIa).

0,1724 gr Subst. gaben 0,2694 gr AgBr

$C_7H_3O_2Br_3$ Ber. Br 66,82%

Gef. „ 66,50%

Der leichter lösliche Stoff besteht ebenfalls aus goldgelben Blättchen, schmilzt bei 174° und ist identisch mit dem Dibrom-m-xylochinon (VIIIa) von *O. Jacobsen*[5]), dessen Smp. zu 176° (korr.) angegeben wird.

0,1588 gr Subst. gaben 0,2024 gr AgBr

$C_8H_6O_2Br_2$ Ber. Br 54,38%

Gef. „ 54,24%

Die Oxydation des o-Xylols hat demnach nebeneinander Toluchinon (VI) und m-Xylochinon (VIII) ergeben. Es sei hier nochmals betont, dass unser o-Xylol sorgfältig gereinigt und von Isomeren befreit war. Ein allfälliger Gehalt an m-Xylol könnte übrigens die Entstehung von m-Xylochinon nicht erklären, weil m-Xylol bei der anodischen Oxydation neben Toluchinon nur p-Xylochinon liefert[6]).

[1]) B. **11**, 28 (1878).
[2]) A. **302**, 160 (1898).
[3]) *R. Fittig* und *O. Bieber*, A. **156**, 242 (1871).
[4]) *F. Canzoneri, G. Spica*, G. **12**, 469 (1882); Smp. 235°.
[5]) A. **195**, 273 (1879).
[6]) *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*, Helv. **8**, 74 (1925).

Wir geben in Tabelle 1 eine Übersicht der Stoffausbeuten bei verschiedenen Strommengen. Versuche mit Acetonzusatz geben etwas mehr Aldehyd, aber weniger Chinone.

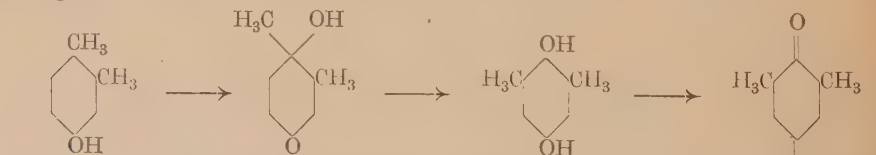
Tabelle 1.

Strom-menge	o-Xylol-verbr.	o-Toluyl-aldehyd		o-Toluyl-säure		o-Xylenol		Di-xylenole		Toluchinon		m-Xylochinon	
Amp.-Std.	gr	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%
10	2	0,4	17,7	0,2	7,7	Spur		1	44,2	0,3	12,2	—	[1]
20	4	1,0	22,0	0,5	9,7	Spur		1,5	33,1	0,6	13,2	—	[1]
30	9	2,4	23,5	1,0	8,6	0,2	1,9	4,0	39,2	0,9	8,8	—	[1]
40	12	3,0	22,0	1,3	8,4	0,8	5,8	6,0	44,1	1,0	7,3	0,2	1,3

2. Oxydation von o-Xylenol an Bleidioxydanoden.

Um die Entstehung des m-Xylochinons aus o-Xylol aufzuklären, wählten wir als neuen Ausgangspunkt das o-Xylenol = 1,2-Dimethyl-4-phenol[2]), denn bei den homologen Phenolen tritt ausschliesslich Kernoxydation ohne Seitenkettenoxydation ein, so dass die uns interessierende Chinonbildung nun reichlicher erfolgen konnte. Um das in der wässrigen Schwefelsäure fast unlösliche und erst bei 61° schmelzende o-Xylenol der Oxydation leichter zugänglich zu machen, wurde es durch Zusatz der dreifachen Menge o-Xylol verflüssigt. Das o-Xylol als Lösungsmittel bietet den Vorteil, dass es nur schwer angegriffen wird und dass es bei allfälliger Oxydation keine wesensfremden Stoffe einschleppt.

Die Bildung von m-Xylochinon aus o-Xylol lässt sich am einfachsten verstehen auf Grund der Annahme, es bilde sich in erster Linie das 3,4-Dimethyl-chinol[3]) (V), das beim Erwärmen mit Säuren, also im Verlauf der Elektrolyse oder der Aufarbeitung, wie alle Chinole sich umlagert zum isomeren m-Xylohydrochinon (VII), welches seinerseits mit Ferrisalzen m-Xylochinon (VIII) liefern muss; so gelangen wir anstandslos aus der o-Reihe in die m-Reihe:



IV V VII VIII

Diese Hypothese bietet nun eine Methode zur Trennung von Toluchinon und von m-Xylochinon, die bedeutend mehr leistet, als die Krystallisation der Bromchinone.

[1]) Trennung vom Toluchinon unmöglich.

[2]) Wir stellten das Präparat durch Kalischmelze aus dem Natriumsalz der o-Xylolsulfosäure nach *O. Jacobsen* her.

[3]) *E. Bamberger* und *L. Blangey*, B. **36**, 1626 (1903); A. **384**, 284, 317 (1911).

6,1 gr o-Xylenol, gelöst in 20 gr o-Xylol, wurden in 300 cm³ n. Schwefelsäure emulgiert und bei 20° im Bleigefäss mit der anodischen Stromdichte 0,0066 Amp./cm² oxydiert. Man zieht nun viermal mit wenig Äther aus, wodurch das unveränderte o-Xylenol, das o-Xylol, die Di-xylenole und das Toluchinon extrahiert werden, während das 3,4-Dimethyl-chinol, das wie alle Chinole in Äther schwer löslich ist, zurückbleibt. Die Ätherschicht wird mit Schwefeldioxyd reduziert und mit Wasserdampf destilliert; in die Vorlage gehen o-Xylol und o-Xylenol, zurück bleiben Toluhydrochinon (gelöst) und die Di-xylenole (als Harz am Boden).

Die wässrige Lösung mit dem 3,4-Dimethyl-chinol wird hierauf ihrerseits ebenfalls mit Wasserdampf destilliert, wobei die Umlagerung des Chinols eintritt, und ausserdem die letzten Reste von o-Xylol, o-Xylenol und Toluchinon verflüchtigt werden. Dann gibt man Ferrichlorid zu und setzt die Destillation mit Wasserdampf fort, wodurch m-Xylohydrochinon zu m-Xylochinon oxydiert und dieses übergetrieben wird. Aus dem Destillat mit Äther extrahiert, bildet es gelbe Krystalle[1]) vom Smp. 72—73° und gibt mit Brom das oben beschriebene Dibrom-m-xylochinon vom Smp. 174°.

Tabelle 2.

Strommenge	o-Xylenol verbraucht	Di-xylenol		Toluchinon		m-Xylochinon	
Amp.-Min.	gr	gr	%	gr	%	gr	%
200	4	2,7	67,5	0,8	17,6	0,23	5,1
300	5,5	3,6	65,4	1,2	19,2	0,27	4,4

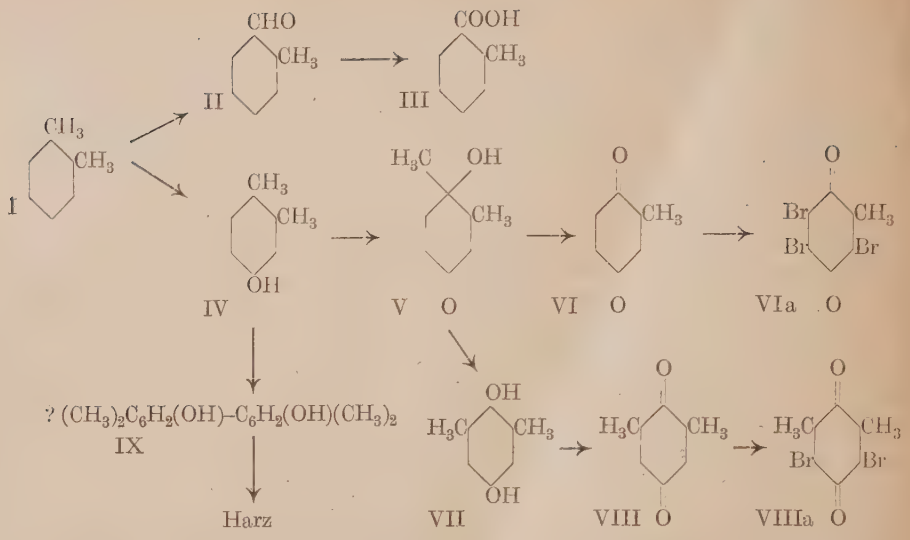
Die Ausbeute an m-Xylochinon bezw. an 3,4-Dimethyl-chinol ist klein, sie wird mit abnehmender Stromdichte etwas besser:

Tabelle 3.

Stromdichte	Strommenge	o-Xylenol verbraucht	Di-xylenol		Toluchinon		m-Xylochinon	
Amp./cm²	Amp.-Min.	gr	gr	%	gr	%	gr	%
0,35	200	5,0	3,8	76,0	0,8	16,0	Spur	
0,035	200	4,0	2,8	70,0	1,2	30.0	0,1	2,2
0,0035	200	3,5	2,5	71,4	0,8	22,8	0,25	6,4

Man bekommt deutlich den Eindruck, dass bei intensiver Oxydationswirkung (höherer Stromdichte) sich das Toluchinon auf Kosten des m-Xylochinons vermehrt, indem offenbar das 3,4-Dimethyl-chinol durch Oxydation eine Methylgruppe verliert. Demgemäss bedingt auch der Ersatz der Bleidioxydanode durch eine Platinanode eine Verminderung der Ausbeute an m-Xylochinon. Im folgenden Schema über den Verlauf der anodischen Oxydation des o-Xylols haben wir die Formeln des Chinols und des Toluchinons in entsprechendem Sinne verknüpft:

[1]) *E. Noelting* und *Th. Baumann*, B. **18**, 1151 (1885).



Wir versuchten zum Schluss noch einen direkten Beweis für die intermediäre Bildung des 3,4-Dimethyl-chinols zu erbringen. Das 3,4-Dimethyl-chinol ist von seinen Entdeckern *E. Bamberger* und *L. Blangey*[1]) aus Toluchinon synthetisch mit Methylmagnesiumjodid dargestellt worden; sie erhielten es in Form eines dunkeln Öls, das nicht krystallisierte, das aber mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid die Chinolreaktion (Reduktion zum entsprechenden Phenol) und mit p-Nitro-phenyl-hydrazin einen Azokörper der Formel

$$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2,$$

hell orange-rote Nädelchen vom Smp. 135,5°, ergab. Die Umlagerung des Chinols beim Kochen mit verdünnter Säure haben *Bamberger* und *Blangey* nicht durchgeführt.

Wir wiederholten nun den letzten Versuch der Tabelle 2 mit der Abänderung, dass nach Entfernung der in Äther leicht löslichen Stoffe (o-Xylol, o-Xylenol, Di-xylenol, Toluchinon) das Chinol durch erneutes, zwanzigmaliges gründliches Extrahieren mit Äther als dickflüssiges dunkles Öl isoliert wurde. Es gab dann sowohl die Chinolreaktion mit Zinkstaub als den Azokörper vom Smp. 135°.

In einem weitern Versuch wurde das Chinol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure umgelagert und das entstandene m-Xylohydrochinon[2]) vom Smp. 150°, nach dem Umkrystallisieren aus Toluol, analysiert.

0,1630 gr Subst. gaben 0,4175 gr CO_2 und 0,1095 gr H_2O

$C_8H_{10}O_2$ Ber. C 69,53 H 7,30%
Gef. „ 69,85 „ 7,52%

[1]) loc. cit.
[2]) B. **18**, 1151, 2679 (1885).

Endlich haben wir noch das Bromierungsprodukt aus elektrochemisch gewonnenem m-Xylochinon verglichen mit einem Präparat von Dibrom-m-xylochinon, zu dessen Darstellung eine nach *E. Noelting* und *Th. Baumann*[1]) aus Mesidin bereitete Probe von m-Xylochinon diente, und beide völlig identisch befunden.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die *Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen* Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

Elektrochemische Oxydation der Phenole. Symm. m-Xylenol, Thymol und isoeugenol-schwefelsaures Kalium.

1. Symm. m.-Xylenol.

Nachdem *Fr. Fichter* und *J. Meyer*[2]) am asymm. m-Xylenol eine besonders glatte Oxydation zum entsprechenden Di-xylenol, und ausserdem eine interessante Umlagerung über das 2,4-Dimethyl-chinol zum p-Xylochinon festgestellt hatten, interessierte es uns, den Verlauf der anodischen Oxydation am isomeren symm. m-Xylenol (Formel I) zu prüfen.

Das symm. m-Xylenol wurde, vom käuflichen 1,3,4-Xylidin ausgehend, an Hand der Angaben von *E. Wroblewski*[3]), *A. Thöl*[4]), *E. Noelting* und *S. Forel*[5]) dargestellt; es standen uns schliesslich 500 gr des reinen 1,3,5-Xylenols vom Smp. 68° zur Verfügung.

---

[1]) B. **18,** 1151, 2679 (1885.)

[2]) Helv. **8,** 79 (1925). [3]) A. **207,** 91 (1880). [4]) B. **18,** 360 (1885).

[5]) B. **18,** 2677 (1885); wir haben einzelne dieser Vorschriften noch wesentlich verbessern können, worüber die handschriftliche Dissertation *M. Rinderspacher*, einzusehen in der Anstalt für Anorg. Chemie, berichtet.

12,2 gr symm. m-Xylenol (0,1 Mol) wurden in 280 cm³ 2-n. Schwefelsäure bei ca. 70° emulgiert und mit der anodischen Stromdichte von 0,0071 Amp. cm² im voroxydierten verschlossenen Bleitopf mit Rückflusskühler oxydiert, während eine Zinkkathode als Rührer wirkte. Nach der Elektrolyse zeigt sich ein gelbbraunes Öl, das unangegriffenes Xylenol und die Oxydationsprodukte enthält. Man reduziert die vorhandenen Chinone mit Schwefeldioxyd, extrahiert gründlich mit Äther und destilliert so lange mit Wasserdampf, als noch unverändertes Xylenol übergeht. Im Kolben bleibt eine harzartige, in der Kälte spröde, dunkle Masse, die durch ihre Löslichkeit in Alkali ihren Phenolcharakter verrät; die von ihr abfiltierte, wässrige saure Lösung gibt beim Extrahieren mit Äther m-Xylohydrochinon[1] (II), weisse Nadeln aus Toluol, Smp. 150°; beim Destillieren mit Ferrichloridlösung verwandelt es sich in m-Xylochinon (III), Smp. 72—73°, aus dem mit Brom das Dibrom-m-xylochinon[2] (IIIa) vom Smp. 174° erhalten wird.

0,2089 gr Subst. gaben 0,2662 gr AgBr

$C_8H_6O_2Br_2$ Ber. Br 54,38%
Gef. „ 54,22%

Von 12,2 gr symm. m-Xylenol wurden mit 5,36 Amp.-Stdn. (1 Farad Mol) 3,2 gr oxydiert, unter Bildung von 1,1 gr m-Xylochinon und 2,2 gr Di-m-xylenolharz.

Versuche mit Acetonzusatz gaben die Möglichkeit, die Ausbeuten an m-Xylochinon zu steigern und messend zu verfolgen. Über die erzielten Ausbeuten orientiert Tabelle 1.

Tabelle 1.

Strommenge Amp. Min.	symm. m-Xylenol verbraucht gr	m-Xylochinon gr	m-Xylochinon %	Di-m-Xylenolharz gr
212,5	5,1	1	14,0	4,9
280,0	6,8	1,5	20,2	6,0
321,6	7,9	2,8	31,8	8,0
360,4	9,2	3,6	35,2	9,2
401,2	10,2	3,4	30,0	11,2

Diese Versuche verliefen aber insofern unbefriedigend, als offenbar Kondensationen mit dem Aceton stattfanden, wodurch das Di-m-xylenolharz zwar vermehrt wurde, aber seine Alkalilöslichkeit einbüsste.

Durch Verflüssigung des symm. m-Xylenols mit Hilfe des schwer angreifbaren o-Xylols[3] gelang es, die Bedingungen zur Bildung des Di-m-xylenolharzes zu verbessern. Das erhaltene Produkt ist aber nicht einheitlicher Natur: im Vakuum der Quecksilberdampfpumpe

[1]) *E. Noelting* und *Th. Baumann*, B. **18**, 1151 (1885).
[2]) *O. Jacobsen*, A. **195**, 273 (1878).
[3]) Vgl. *Fr. Fichter* und *Max Dändliker*, Helv. **10**, 40 (1927).

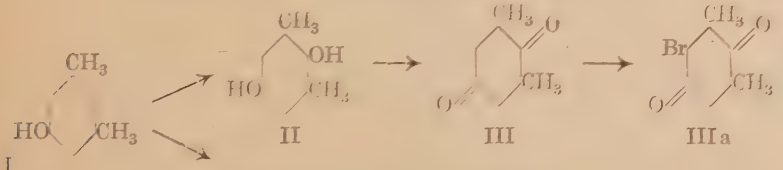
destillierten nur zwei Drittel über innerhalb der Grenzen 180–220°, der Rückstand verkohlte. Aus dem Destillat wurde eine Fraktion von 185–190° als zähes Öl abgeschieden, das durchsichtig erstarrte.

0,2493 gr Subst. gaben 0,7196 gr CO_2 und 0,1524 gr H_2O
0,2513 gr Subst. gaben 0,7269 gr CO_2 und 0,1574 gr H_2O

$C_{16}H_{18}O_2$ Ber. C 79,29 H 7,49%
Gef. „ 78,72; 78,88 „ 6,81; 7,01%

Es handelt sich also vermutlich im wesentlichen um ein Di-m-xylenol (IV) oder um ein Gemisch isomerer Di-m-xylenole, dem aber höhermolekulare Oxydations- oder Kondensationsprodukte beigemengt sind.

Schematische Übersicht der Oxydation:



IV $(CH_3)_2C_6H_2(OH)-C_6H_2(OH)(CH_3)_2$ ⟶ Harz

2. *Thymol.*

Thymol (V) wurde schon von *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*[1], an der Bleidioxydanode oxydiert; sie identifizierten unter den Oxydationsprodukten Thymo-hydrochinon (VI), doch konnten sie das erwartete Di-thymol (VIII) nicht rein isolieren. Diese Lücke haben wir folgendermassen ausgefüllt:

7,5 gr Thymol (0,05 Mol) wurden in 300 cm³ 2-n. Schwefelsäure bei 60° emulgiert und mit 0,01 Amp. cm² anodischer Stromdichte im voroxydierten Bleitopf unter lebhaftem Rühren ohne Diaphragma oxydiert. Dann wurde das unveränderte Thymol durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, und ein harzartiges Oxydationsprodukt abfiltriert. Die Lösung gab an Äther Thymo-hydrochinon vom Smp. 139,5° ab, das mit Ferrichlorid glatt in Thymo-chinon (VII) überging.

Wenn man versucht, den Harzklumpen, in dem das Di-thymol steckt, durch Destillation aufzuarbeiten, so geht auch im Hochvakuum nur etwa ein Fünftel über, der Rest verkohlt. Darum wurde die zähe Masse durch wiederholte Behandlung mit alkoholischer Natronlauge geschieden in eine alkalilösliche und eine alkaliunlösliche Fraktion. Die erste ergab nach öfterem Umfällen aus Alkohol und Wasser schliesslich das aus verdünntem Alkohol unkrystallisierbare Di-thymol-hydrat vom Smp. 140°[2]).

[1]) B. **47**, 2018 (1914).

[2]) Die älteren Autoren. *A. P. Dianin*, B. **15**, 1195 (1882); *J. Messinger* und *V. Pickersgill*, B. **23**, 2761 (1890); *Brissemoret* und *Blanchetière*, Bl. [4] **7**, 235 (1910) geben nur einen Smp. an, der dem wasserfreien Di-thymol entspricht, obschon bereits Dianin den Krystallwassergehalt des aus verd. Alkohol krystallisierten Di-thymols erkannt hatte. Erst *H. Cousin* und *H. Hérissey*, J. pharm. chim. [6] **26**, 487 (1907) unterscheiden zwei Schmelzpunkte, doch fanden sie für das wasserhaltige Präparat im Gegensatz zu uns 160–161°, für das wasserfreie in Übereinstimmung mit uns 164,5°. Ihr Di-thymol war mit Hilfe einer Pilz-Oxydase dargestellt.

0,1724 gr Subst. gaben 0,4796 gr CO_2 und 0,1371 gr H_2O

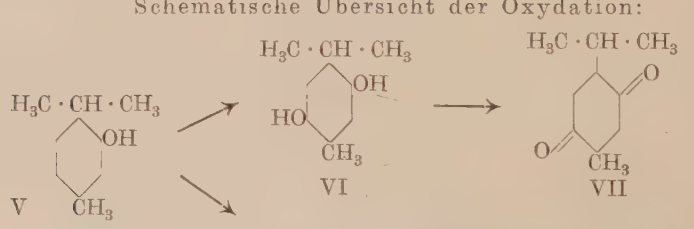
$C_{20}H_{26}O_2 \cdot H_2O$ Ber. C 75,90 H 8,92%
Gef. „ 75,87 „ 8,90%

Nach dem Trocknen im Wasserbad ist das Di-thymol wasserfrei und schmilzt dann bei 165°, in Übereinstimmung mit den Angaben von *Messinger* und *Pickersgill*[1]). Das Benzoat aus unserm Di-thymol zeigte den Smp. 209°, ebenfalls in Übereinstimmung mit den genannten Autoren. Die erzielten Ausbeuten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Strom-dichte	Strom-menge	Thymol verbr.	Thymo-hydro-chinon		Di-thymol-hydrat		Indiff. Stoff[2])		CO_2
Amp./cm²	Amp.-Min.	gr	gr	%	gr	%	gr	%	gr
0,01	214,2	3,8	0,3	7,14	0,25	6,25	2,5	66,3	0,081
0,01	378	5,0	0,4	7,27	0,3	5,69	3,5	70,5	0,178
0,01	482	6,1	0,4	5,94	0,2	4,67	4,5	74,3	0,387
0,1	200	3,2	0,2	5,65	0,1	3,02	2,5	78,7	0,072

Schematische Übersicht der Oxydation:



$C_6H_2(C_3H_7)(CH_3)(OH) - C_6H_2(C_3H_7)(CH_3)(OH) \rightarrow$
$\rightarrow$ Harz (alkaliunlöslich)

Der alkaliunlösliche Anteil der Harzmasse, das Hauptprodukt der Reaktion, von dem umsomehr entsteht, je länger oxydiert wird, wollte nicht krystallisieren. Seine Zusammensetzung ist nicht weit von der des wasserfreien Di-thymols entfernt:

$C_{20}H_{26}O_2$ Ber. C 80.48 H 8,79%
Gef. „ 79,10 „ 8,72%

Es ist also sicher kein neues Sauerstoffatom in den Thymolkern eingetreten[3]).

Im vorliegenden Falle, wie beim symm. m-Xylenol entsteht das höhermolekulare Oxydationsprodukt, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, sicher aus dem Di-thymol bzw. aus dem Di-m-xylenol durch weitere Oxydation, und nicht etwa aus den betreffenden Hydrochinonen oder Chinonen.

[1]) B. **23**, 2761 (1890).

[2]) Als Di-thymol berechnet.

[3]) Die von *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*, B. **47**, 2018 (1914) erörterte Struktur eines Diphenylen-dioxyds hat wenig Wahrscheinlichkeit.

Auf welchem Wege aber diese Weiteroxydation des Di-thymols oder des Di-m-xylenols verläuft und wieso sie beim Di-thymol zu einem in Alkali unlöslichen Stoff führt, das liess sich bis jetzt nicht aufklären, trotz der verschiedensten Variationen in der Anordnung der Elektrolysen (mit Aceton[1]), in alkalischer Lösung, mit Platinanoden, bei Gegenwart von Kaliumferricyanid[2]) usw.).

Die Bildung solcher hochmolekularen Produkte, die sich in mancher Beziehung wie Polymere verhalten, tritt bei allen elektrochemischen Oxydationsversuchen mit Phenolen ein, besonders wenn mit niederer Stromdichte oxydiert wird; bei höherer Stromdichte verschwinden die Harze und die Chinonbildung nimmt überhand.

Die Diphenolharze entstehen besonders reichlich bei den Xylenolen und beim Thymol; sie sind vergleichbar den Harzen, deren Bildung durch chemische Oxydation von Phenolen *R. Pummerer*[3]) in verschiedenen Patenten beschrieben hat.

3. Di-vanillinsäure (?) aus isoeugenol-schwefelsaurem Kalium.

Bei der elektrochemischen Oxydation des isoeugenol-schwefelsauren Kaliums in Natriumcarbonatlösung an Bleidioxydanoden haben wir neuerdings, bei Wiederholung der Versuche von *Fr. Fichter* und *A. Christen*[4]), ebenfalls ein diphenolartiges, amorphes, braunes Nebenprodukt beobachtet, das vielleicht eine Di-vanillinsäure, vielleicht ein höhermolekularer Stoff ist.

0,2566 gr Subst. gaben 0,5371 gr CO_2 und 0,0963 gr H_2O
0,2301 gr Subst. gaben 0,4800 gr CO_2 und 0,0843 gr H_2O
0,0530 gr Subst. 1,1660 gr Campher, Schmelzpunktserniedrigung 5,5°

$C_{16}H_{14}O_8$	Ber. C 57,46	H 4,23%	Mol.-Gew.	334,112
	Gef. „ 57,10; 56,91	„ 4,19; 4,10%	„	330,6

Die Bildung dieses unerwünschten Produkts beansprucht einen mit zunehmender Strommenge immer erheblicher werdenden Teil des Ausgangsmaterials. Aus 10 gr isoeugenol-schwefelsaurem Kalium erhielten wir beispielsweise mit 6,7 Amp.-Stdn. 2,23 gr Vanillin (50,1 %), 0,21 gr Vanillinsäure (4,3 %) und 1 gr Di-vanillinsäure (20,5 %); die in Klammern beigesetzten Stoffausbeuten beziehen sich auf das verbrauchte Isoeugenol (4,8 gr).

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die *Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen* Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

[1]) Bei Verwendung von Aceton lässt sich die Stoffausbeute an Thymo-hydrochinon bis auf 18,1% treiben.

[2]) Vgl. *O. Fischer* und *K. Neundlinger*, B. **46**, 2544 (1913).

[3]) Engl. Pat. 165 408; C. **1921**, IV. 1014; Franz. P. 537 335, C. **1923**, II. 257; D. R. P. 370 083, C. **1923**, II. 1000; Schw. P. 98 315. C. **1923**, IV. 670.

[4]) Helv. **8**, 332 (1925).

Zusammenstellung der Resultate.

I. Bei der elektrochemischen Oxydation von *sym. m-Xylenol* wurden an der Bleidioxyd- und an der Platinanode nur Kernoxydationsprodukte erhalten:
   1) m-Xylochinon in einer Stoffausbeute von 35%.
   2) Ein Körper $C_{16}H_{18}O_2$ mit Phenolcharakter, wahrscheinlich ein Bixylenol.
   3) Hochmolekulare, phenolartige Stoffe.

II. *Thymol* wurde elektrochemisch oxydiert unter den verschiedensten Bedingungen. Es treten nur Kernoxydationsprodukte auf:
   1) Bithymolhydrat.
   2) Thymochinon resp. Thymohydrochinon.
   3) Ein alkaliunlöslicher, hochmolekularer Körper, der aus Bithymol durch Weiteroxydation entsteht.

III. *p-Xylol* wurde an der Anode oxydiert. An Produkten wurde erhalten:
   1) Beim Arbeiten ohne Diaphragma p-Methylhydrobenzoin, entstanden aus p-Toluylaldehyd durch kathodische Reduktion. Wird p-Toluylaldehyd direkt elektrochemisch reduziert, so können 2 stereoisomere p-Methylhydrobenzoine gefasst werden.
   2) Oxydation der Seitenkette:
      a) p-Toluylaldehyd, b) p-Toluylsäure, c) Terephtalsäure.
      d) Beim Arbeiten in Acetonschwefelsäure an Platin konnte die Terephtalaldehydsäure als Kondensationsprodukt mit Aceton isoliert werden. Dieser Körper, ω-Acetyl-styrol-p-carbonsäure, wurde auch synthetisch aus Terephtalaldehydsäure und Aceton erhalten.
   3) Oxydation im Kern:
      a) p-Xylenol, b) p-Xylochinon, c) Hochmolekulare Phenole, entstanden unter Kernverknüpfung.
   4) *p-Xylenol* wird an der Anode nur im Kern oxydiert und gibt:
      a) p-Xylochinon in einer Stoffausbeute von 57%.
      b) Hochmolekulare Phenole.

IV. Die elektrochemische Oxydation von *o-Xylol* wurde untersucht.
   1) Seitenkettenoxydation:
      a) o-Toluylaldehyd, b) o-Toluylsäure.

2) Kernoxydationen:
   a) o-Xylenol, b) m-Xylochinon resp. -hydrochinon.
   c) Toluchinon, d) Hochmolekulare Phenole.

3) Die elektrochemische Oxydation von *o-Xylenol* gibt die gleichen Kernoxydationsprodukte wie o-Xylol, aber es konnte hier das wichtige Zwischenglied, das 3,4-Dimethylchinol, isoliert werden.

V. Es wurden Versuche ausgeführt zur Verbesserung der elektrochemischen *Vanillinsynthese*. Folgendes sind die Resultate :

1) Isoeugenol-schwefelsaures Kalium wird an Bleidioxydanoden in sodaalkalischer Lösung in Ausbeuten bis zu 57,1% zu vanillinschwefelsaurem Kalium oxydiert. Dabei entsteht neben wenig Vanillinsäure eine amorphe, ätherunlösliche Säure, wahrscheinlich eine Divanillinsäure.

2) Eine Erhöhung der Strommenge erhöht die Vanillinausbeute nicht, wohl aber die Ausbeute an amorpher Säure.

3) Der Zusatz von Kaliumferricyanid und Kaliumpermanganat erhöht die Vanillinausbeute nur sehr wenig.

4) Versuche mit herabgesetztem Anodenpotential durch Zusatz von Giften oder durch Wechselstromüberlagerung brachten qualitativ wie quantitativ keinen Erfolg.

5) Die fraktionierte Krystallisation von isoeugenol-schwefelsaurem Kalium und vanillin-schwefelsaurem Kalium lässt sich im Elektrolyten nicht durchführen, weil die Nebenprodukte die Löslichkeiten unübersehbar beeinflussen.

VITA.

Am 14. Juni 1901 wurde ich, Max Rinderspacher von Basel, als Sohn des Jules Rinderspacher, Eisenkonstrukteur, und dessen Gattin Emilie, geb. Amrein, in Basel geboren.

Nach Absolvierung der Primarschule, teils in Basel, teils in Arlesheim, besuchte ich das Untere Gymnasium und die Obere Realschule in Basel und erwarb mir an der letztgenannten Anstalt im Herbst 1920 das Reifezeugnis. Während meiner Ferien in der Obern Realschule arbeitete ich jeweils auf dem technischen Bureau und in der Werkstätte der Firma Buss & Cie., Basel, Eisenkonstruktionen.

Meine Studien begann ich im Wintersemester 1920/21 zuerst an der Anstalt für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und trat nach Ablegung des anorganischen und physikalisch-chemischen Vorexamens um Neujahr 1923 in die Anstalt für organische Chemie ein. Dort war ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit organischen Arbeiten beschäftigt und bestand im Dezember 1923 das Vorexamen in organischer Chemie.

Im Wintersemester 1921/22 und im Sommersemester 1922 war ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Fichter.

Mit der Ausführung dieser Arbeit, die auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Fichter entstand, war ich vom Januar 1924 bis März 1926 beschäftigt. Seit dem Sommersemester 1925 bin ich als Unterrichtsassistent an der Anstalt für anorganische Chemie tätig.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: St. Bauer, A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, W. Matthies, H. Preiswerk, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, O. Spiess, H. Veillon, L. Zehnder und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. Insbesondere gedenke ich hier meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, und spreche ihm für seine vielen, wertvollen Anregungen und sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.